

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037993

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08J 5/18

(21)Application number : 2000-254663

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 21.07.2000

(72)Inventor : ITO KATSUYA
KAWAHARA KEIZO
OKAMOTO KAZUTAKE
SHIMIZU HIDENORI
NAGANO HIROMU
INOUE MITSUO
GYOBU SHOICHI

(54) POLYESTER FILM AND POLYESTER FILM FOR METAL LAMINATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester film thermally adherable to a metal plate, excellent in molding processability, free from the generation of problems such as whitening, peeling or micro cracks even with crystallization treatment, and capable of easily obtaining a metal cane excellent in flavor property and shock resistance, under conditions of sufficient productivity.

SOLUTION: The film comprises a polyester resin composition obtained by compounding (A) 10-70 wt.% of a polyethylene terephthalate resin and (B) 90-30 wt.% of a resin selected from polybutylene terephthalate and polyethylene 2,6-naphthalate. The film has ≥ 2 melting peaks in a region of $\geq 180^{\circ}\text{C}$ and $< 280^{\circ}\text{C}$ in a differential scanning calorimeter(DSC) after standing for 10 min in an atmosphere of 270°C .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 10.06.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37993

(P2002-37993A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(5) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-254683(P2000-254683)

(22) 出願日 平成12年7月21日(2000.7.21)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者

伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者

河原 恵造

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者

岡本 和丈

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルフィルムおよび金属ラミネート用ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 金属板との熱圧着が可能であり、成型加工性に優れ、しかも結晶化処理してもフィルムに白化、剥離あるいはミクロクラックといった問題が発生せず、フレキシビリティや耐衝撃性に優れた金属箔体を容易に得ることのできるポリエステルフィルムを生産性も十分考慮し提供すること。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート系樹脂

(A) 10～70重量%とポリブチレンテレフタレートまたはポリエチレン2,6ナフタレートのものから選ばれた樹脂 (B) 90～30重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムであって、270℃雰囲気中に10分おいた後で、示差走査熱量計 (DSC) における融点ピークが180℃以上280℃未満の領域において2つ以上存在することを特徴とするポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート系樹脂

(A) 10～70重量%とポリブチレンテレフタレートまたはポリエチレン2, 6ナフタレートのいずれかから選ばれた樹脂 (B) 90～30重量%とを配合したポリエステル樹脂組成物からなるフィルムであって、280℃雰囲気中に10分おいた後で、示差走査熱量計 (DSC) における融点ピークが180℃以上280℃未満の領域において2つ以上存在することを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステルフィルムであって、溶融または軟化させてアルミ板に接着させた後に、270℃雰囲気中に10分おいた後で、示差走査熱量計 (DSC) における融点ピークが180℃以上280℃未満の領域において2つ以上存在することを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項3】 請求項1または2に記載の金属ラミネート用ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルムラミネート金属板の構成材料として有用なフィルムさらには、このラミネート金属板を用いて製造した金属缶体及び缶蓋材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 飲食料の包装容器の一形態である金属缶は、機械的強度に優れることから、内容物の長期保存が可能であり、また、内容物を高温で充填しそのまま密封したり、レトルト処理等の殺菌処理も容易に行うため、包装容器としての安全衛生性に対する信頼性も高く、更に加熱状態で内容物を保存できたり、使用後の缶体分別回収が比較的容易であるという多くの長所を有するため、近年様々な内容物が充填され多量に使用されている。

【0003】 飲食用金属缶の内面及び外面は、内容物の風味を保ち、金属缶の腐食を防止するため、あるいは缶外面の美観性向上、印刷面保護を目的として従来より熱硬化性樹脂を主成分とする塗料が金属缶に塗布使用されてきた。しかし、このような金属缶は、製造時に多量の溶剤を使用するため、製造時の脱溶剤による環境への影響、塗膜中の残留溶剤による衛生面での問題、熱硬化時の反応不良で残留するオリゴマーによるフレーバー性の低下等の問題を有する。

【0004】 これらの問題点を克服するために、プラスチックフィルムを金属にラミネートする方法が提案されている。ポリエステル樹脂フィルムを金属板にラミネートした金属板としては、いわゆる3ピース缶 (以下3P缶と略す) や2ピース缶 (以下2P缶と略す) が提案されている。缶のシームレス化という観点では、2P缶の普及が望まれている。

【0005】 2P缶の一般的な製造方法として、プラスチックフィルムがラミネートされた金属板を製缶機で打ち抜き、絞りしごき工程によりシームレス缶とする方法が一般的である。この製缶工程において、フィルムは絞りしごきのせん断を受けながら金属板の延展に追従することが要求される。

【0006】 これらの要求特性に対して、特定の極限粘度を有するポリエチレンテレフタレート (PET) 系ポリエステル樹脂と特定の極限粘度を有するポリブチレンテレフタレート (PBT) 系ポリエステル樹脂とを配合したにおいて製缶性に優れたフィルムが提案されている (特許第2882985号公報、特許第3020731号公報、特開平10-195210号公報、特開平10-110056号公報)。

【0007】 2種類のポリエステルからなるフィルムにすることにおいて、缶成形時の金属の変形においてフィルムが追従すること、缶内容物のフレーバー性を両立させている。そのためには適度な結晶性を有することが必要となる。そのためには、エステル交換反応による異なるポリエステルの共重合化を防ぐ必要がある。そのため、たとえば樹脂の溶融時間やそれ以後の延伸、熱処理工程においてフィルムにかかる熱量を下げるような工夫がされている。しかしながら、工業的生産を考慮するとこれらの方法では限界がある。それは、生産性を上げるために樹脂の吐出量を上げ、かつ厚みムラなど品質変動の少ないフィルムを製造するには押出機の容量を上げ、かつ吐出を安定にするため樹脂の滞留時間を長くする必要がある。そのため、これまでのものは必要特性および生産性を満足するものを得るのは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明においては、機械的特性に優れ、高結晶化度であっても金属板との熱圧着が可能であり、しかも、金属板に熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質が変化しにくく成型加工性に優れ、しかも熱圧着や各種成型加工後のラミネート金属板や金属缶体フィルムを結晶化処理してもフィルムが白化したり剥離したり、ミクロクラックが発生したりする問題が発生せず、フレーバー性や衝撃性に優れた金属缶体を容易に製造することができ、かつ生産性も十分考慮させたフィルム、好ましくは金属ラミネート用ポリエステルフィルムを得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を達成するため、本発明のポリエステルフィルムは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂 (A) 10～70重量%とポリブチレンテレフタレートまたはポリエチレン2, 6ナフタレートのいずれかから選ばれた樹脂 (B) 90～30重量%とを配合したポリエステル樹脂組成物からなるフィルムであって、270℃雰囲気中に10分おいた後で、示差走査熱量計 (DSC) における融点ピークが180

℃以上280℃未満の領域において2つ以上存在することを特徴とするポリエステルフィルムであることが好適である。

【0010】この場合において、熔融または軟化させてアルミ板に接着させた後に、270℃雰囲気中に10分おいた後で、示差走査熱量計(DSC)における融点ピークが180℃以上280℃未満の領域において2つ以上存在することを特徴とするポリエステルフィルムであることが好適である。

【0011】また、この場合において、前記記載のポリエステルフィルムが金属ラミネート用ポリエステルフィルムであることが好適である。

【0012】

【発明の実施形態】本発明において用いられるポリエステル(A)は、テレフタル酸成分とエチレンジグリコール成分と主成分として熔融重合反応、あるいは引き続いて固相重合されたものであり、極限粘度は0.55~0.90であることが必要であり、好ましくは、0.58~0.80であり、分子量は、重量平均分子量で20000~200000の範囲であること、重量平均分子量と数平均分子量の比よりあらわされる分子量分布は、2.0~10.0の範囲であることが好ましい。

【0013】極限粘度と重量平均分子量がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムが得られず、この範囲を超えるとフィルムの金属板への熱圧着性が損なわれるので好ましくない。一方、分子量分布がこの範囲より小さくなると、製缶時のフィルムの金属板変形への追従性が損なわれ、また分子量分布がこの範囲より大きくなるとオリゴマー量が多くなりフレーパー性が損なわれ好ましくない。

【0014】本発明におけるポリエステル(B)は、テレフタル酸成分と1,4-ブタンジオール成分とを主成分として熔融重合反応、あるいは引き続いて固相重合反応して得られたものであり、極限粘度が0.60~2.2、重量平均分子量が50000~200000、重量平均分子量と数平均分子量の比である分子量分布が、1.5~5.0であること、または、2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレンジグリコールを主成分として、常法により重合したポリエチレン2,6ジナフタレートである。

【0015】極限粘度と重量平均分子量がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムが得られず、この範囲を超えるとフィルムの金属板への熱圧着性が損なわれるので好ましくない。一方、分子量分布がこの範囲より小さくなると、製缶時のフィルムの金属板変形への追従性が損なわれ、また分子量分布がこの範囲より大きくなるとオリゴマー量が多くなりフレーパー性が損なわれ好ましくない。

【0016】ポリブチレンテレフタレートの製造方法としては、公知の方法を採用することができる。たとえ

ば、ジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオール及び必要に応じて他の共重合成分をエステル交換反応器に仕込み230℃付近の温度で5時間反応させて、エステル交換反応率が95%付近のものを得る。次いでこれを重合器に移送し、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の触媒存在下にポリエステル(A)の製造方法としては、公知の方法をあげることができる。たとえば、1.3hPa以下の減圧下、湿度220~260℃の所望の極限粘度、分子量、分子量分布が得られるまで熔融重合反応を行えばよい。また、上記方法により得られたポリエステルを更に固相重合してもよい。

【0017】本発明においては、仮成形性とフレーパー性を持ち、かつ成形後のフィルムの白化が起きないようにする必要がある。

【0018】そのためには、結晶化速度および結晶化度を制御するため、ポリエステル(A)とポリエステル(B)が共重合しないように両者のエステル交換反応を抑制する必要がある。

20 【0019】ポリエステル樹脂(A)と(B)の間でエステル交換反応が生成すると、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の共重合体が生成することになり、ポリエステル樹脂(A)の主成分構造であるエチレンジグリコール構造がランダム化し、その特徴である剛直性がそこなわれ、一方ポリエステル樹脂(B)の主成分構造であるブチレンジグリコール構造または2,6-ナフタレート構造がランダム化し、その特徴である高結晶性が損なわれる。

30 【0020】本発明では、ポリエステル樹脂(A)及び(B)をフィルム組成物中でエステル交換等の副反応を抑制する手段としてはさまざまな手段が公知となっている。しかし、工業的フィルム生産の場で応用するには、①特定のリン化合物を添加することにより、触媒によるエステル交換反応を抑制すること、②リン化合物はあらかじめポリエチレンジグリコールに予備混練すること、③混合する際の樹脂ペレットのサイズを制御することが必要となる。

40 【0021】リン化合物としては、ペンタエリストリール型のりん化合物とホスホン酸類のりん化合物の併用がもっとも効果的である。また押出し機内での安定性を考えると融点は200℃以上、分子量は200以上のものがよい。これらのリン化合物は、種類により最適添加量が異なるが、そのエステル交換反応抑制から見ると、0.01重量%以上0.3重量%以下の量を混合するのが好ましい。なお、飲料缶など食品用途に使用する場合はFDA(米国食品医薬品局)、ポリオレフィン等衛生協議会などの基準を満たす化合物および量で使用する必要がある。

50 【0022】これらのリン化合物は、あらかじめポリエチレンジグリコールに予備混練し、マスターバッチ化

することがより好ましい。マスターバッチ化することにより、エステル交換反応抑制効果が大きくなる。また、一方のポリエステル樹脂ベレットの体積を他方のベレットの大きさの1.2倍以上、好ましくは1.5倍以上2倍以下とすることある。その結果、両ポリエステル樹脂の熔融タイミングを変えることができ、よりエステル交換反応抑制効果が発揮される。なお、本発明においては、上述した方法を採用するのがより好ましいが、他の方法により後述する特性を満たすならば、必ずしも限定されるものではない。

【0023】本発明の金属ラミネート用フィルムの製造時において、ポリエステル樹脂(A)と(B)と特定の有機リン化合物は、りん化合物をいずれかの樹脂とマスターバッチ化しておき、それと他方の樹脂はドライブレンドするのがもっとも好ましい。押出し機としては、単軸スクリュウ方向、同方向または異方向の二軸スクリュウ式のもの好ましく、スクリュウの形状や寸法は任意でよい。押出し機は、生産性と品質の安定性から好ましくは溶融時間(A、Bのいずれかの樹脂が溶融を開始し、Tーダイから押出された後に冷却ロールに密着するまでの時間)が21分以上、より好ましくは29分以上である。21分未満では、大量生産での安定性にかけ、品質不良となることがある。

【0024】フィルムの製造はまず、ポリマーを十分に乾燥させた後、押出し機にてポリマーの融点より10~80℃高い温度で溶融押出し、T字型あるいは円形口金等を用いて、シート状または円筒状に口金より吐き出させ、未延伸フィルムを得る。続いて、この未延伸フィルムを少なくとも1軸方向に延伸することが望ましく、2軸に延伸する場合には、延伸ロール等を用いて長手方向に延伸し、続いて幅方向に延伸する逐次2軸延伸、両方向に実質的に同時延伸する同時2軸延伸のいずれでもよい。

【0025】また、延伸されたフィルムは、本発明の目的を損なわない程度で、熱処理や表面処理等を実施してもよい。また、ポリエステルフィルムは、単層であっても多層であってもよい。

【0026】本発明のポリエステルフィルムは、厚みが5~60μmであることが好ましい。ポリエステルフィルムは、通常、溶剤を添加して成形してフィルムとされる。溶剤としては、二酸化珪素、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、テフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、シリコン粒子、等が挙げられるが、無機系溶剤が好ましい。尚、溶融混合に際し、溶剤の他に、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤、等の添加剤を含有させることができる。

【0027】得られたポリエステルフィルムを金属板にラミネートすることにより、ラミネート板とする。この

場合、ローラーまたは金属板を150~270℃に加熱しておき、金属板とフィルムとをローラーを介して貼り合わせた後、急冷し、金属板に接するフィルムの少くとも表層部を溶融融着させればよい。ラミネート速度は、1~200m/分である。また、ポリエステルフィルムを積層した後、金属板をラミネートしてもよい。

【0028】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。尚、実施例におけるポリエステル各特性値は、次のようにして測定した。

10

1. 極限粘度
フェノールと四塩化エタンの等重量混合物を溶媒として、温度20℃で測定した。

2. フィルムの融点ピーク
リガク電機社製DSC3100Sを使用し、フィルムをサンプルパンに入れ、パンのふたをし、窒素ガス雰囲気下で280℃で10分溶融後、急冷し、-20℃より20℃/分の昇温速度で測定し、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)由来の融点(B)の融解ピークのピークトップの温度とした。測定するフィルムは製造したフィルムおよび以下の条件でラミネートしたものをを使用した。

20

(ラミネート条件)
ラミネート温度: 220℃
線圧5kgf/cm、30kgf/cm(2種類)
3. 分子重、分子量分布
(試料調製) 各試料15mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム=2/3(v/v)溶液1mlに溶解後、クロロホルム20mlに定溶する。準物質としてポリスチレン(TOSHOGI)溶液を調製し、GPC校正曲線用試料とする。

30

(分析条件)
Column: gmhxl-gmhxl-g2000hxl(TOSOH)
Mobile phase: HFIP/Chloroform=2/98(v/v)
Flow rate: 0.7ml/min
Column Temp: 40℃
Detection Vol: 200ml
(測定に用いた装置)

40

GPC: SYDTEM-21(Shodex)
データ処理: SIC-480(SIC, システムインスルメンツ)

4. 製缶性
フィルムを2.の条件でアルミ板にラミネートし、240℃で処理後、缶体を成形した後のフィルムの剥離、切れ、クラック等の損傷の有無を目視及び蛍光顕微鏡で(倍率80倍)で観察し、以下の基準にもとづき評価した。

50

○: 缶体100個のうち、95個以上に損傷なし。

△ : 缶体100個のうち、80~94個に損傷なし。

× : 缶体100個のうち21個以上になんらかの損傷あり

5. 白化

4の条件で製缶した後にフィルムが装着した面を80℃の湯中に10分間浸漬させ、引き上げた後の白化を観察した

◎・・・浸漬前後で全く白化がない

○・・・実質的にない

△・・・白化が見られる

×・・・白化が著しい

【0029】(実施例1)

【原料樹脂】

①エチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル樹脂(A)

重合方法: 溶液固相

極限粘度: 0.75

重量平均分子量(Mw): 60000

数平均分子量(Mn): 20000

分子量分布(Mw/Mn): 3.0

②ブチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル樹脂(B)

重合方法: 溶液固相

極限粘度: 1.20

重量平均分子量(Mw): 103000

数平均分子量(Mn): 36000

*

* 分子量分布(Mw/Mn): 2.9

Ti量: (Wt%): 0.00004

【製造法】ポリエステル樹脂(B)及び有機リン化合物(C1)(アデカスタブ PEP-45:旭電化工業

(株)製)と同(C2)(エチルジホスホアセテート:城北化学工業(株))をB/C1/C2=60/0.07/0.03(重量比)で45mmφの二軸押出し機にて溶解押出し、直径3mmφ、長さ5mmのペレットチップを作成した。これに直径4mmφ、長さ5mm

10のポリエステル樹脂(A)からペレットと前述のマスターバッチを、A/B/C1/C2=40/60/0.1/0.03(重量比)となるようにドライブレンドし185mmφの押出機を2台直列につないだ押出し機に投入した。その後285℃で溶解、押出した。なおこのときの溶解開始からT-ダイより流出するまでの時間は約31分であった。押出後急冷して厚さ190μmの未延伸フィルムを得、さらに縦方向に90℃で4倍に延伸したあと幅方向に235℃で4倍に延伸した。延伸後、165℃で熟処理をおこない、冷却して厚さ25μmのフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1及び表2に示した。

【0030】(比較例1)実施例1において、有機リン化合物(C1、C2)を除いた以外すべて実施例1と同じようにしてフィルムを得て評価した結果を表1及び表2に示した。

【0031】

【表1】

ラミネート 特性	5 kgf/cm					20 kgf/cm				
	TmA	TmB	エ ス テ ル 交 換	製 缶 性	白化	TmA	TmB	エ ス テ ル 交 換	製 缶 性	白化
実 施 例 1	207	243	無	○	○	209	241	無	○	○
比 較 例 1	219	—	有	×	×	218	—	有	×	×

【0032】

【表2】

特性	フィルム		
	TmA	TmB	エ ス テ ル 交 換
実 施 例 1	212	245	無
比 較 例 1	218	—	有

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、①機械的特性に優れ、

高結晶化度であっても金属板と熱圧着が可能であり、しかも、金属板に熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質が変化しにくく、比較的低温で熱圧着が可能なるポリエステルフィルムを提供することができ、
②成型加工性に優れ、しかも熱圧着や各種成型加工後のラミネート金属板や金属缶体フィルムを結晶化処理してもフィルムが白化したり剥離したり、ミクロクラックが発生したりする問題が、発生せずフレーバー性や耐衝撃性に優れた金属缶体を容易にせいぞうすることができるポリエステルフィルムを提供することができ、工業的価値が極めて高く、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

- (72)発明者 清水 秀紀
愛知県犬山市大字木津前畑344番地 東洋
紡績株式会社 犬山工場内
- (72)発明者 永野 照
愛知県犬山市大字木津前畑344番地 東洋
紡績株式会社 犬山工場内

- (72)発明者 井上 光生
大阪府大阪市堂島浜二丁目2番8号 東洋
紡績株式会社 本社内
- (72)発明者 形舞 祥一
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4F071 AA45 AA46 AA84 AA87 AC15
AH05 BA01 BB06 BB07 BC01
4J002 CF06W CF07X CF08X EW086
EW126 FD170 FD206